

51

Int. Cl. 2:

C 07 35/08

C 07 C 29/20

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Patentamt

11

# Offenlegungsschrift 29 09 663

21

Aktenzeichen:

P 29 09 663.7

22

Anmeldetag:

12. 3. 79

43

Offenlegungstag:

27. 9. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

13. 3. 78 Japan P 53-28524

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von cis-Alkylcyclohexanolen

71

Anmelder:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; Sankio Chemical Co., Ltd.; Tokio

74

Vertreter:

Jaeger, K., Dipl.-Chem. Dr.; Grams, K.D., Dipl.-Ing.;  
Pontani, H.H., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8035 Gauting,  
8031 Stockdorf u. 8752 Kleinostheim

72

Erfinder:

Oshima, Mituyoshi, Joetsu, Niigata; Yoshimoto, Jun, Odawara,  
Kanagawa (Japan)

DE 29 09 663 A 1

DE 29 09 663 A 1

JAEGER, GRAMS & PONTANI  
PATENTANWÄLTE

2909663

DIPL.-ING. M. DR. KLAUS JAEGER  
K. SCHÜTTLING - BERGSTR. 48b

DIPL.-ING. KLAUS D. GRAMS  
8031 STOCKDORF - KREUZWEG 34

DR.-ING. HANS H. PONTANI  
8752 KLEINOSTHEIM - HIRSCHPFAD 3

SHI-29

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan  
und

Sankio Chemical Co., Ltd.

1-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

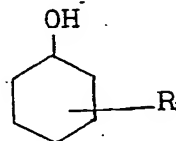
---

Verfahren zur Herstellung von cis-Alkylcyclohexanolen

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von cis-Alkylcyclohexanolen  
der allgemeinen Formel

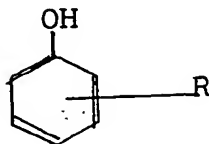


in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

909839/0783

TELEPHON: (089) 8502030; 8574080; (06027) 8825 · TELEX: 521777 Isar d

bedeutet, durch Hydrieren eines Alkylphenols der allgemeinen Formel



in der R die vorstehend genannte Bedeutung hat, mit Wasserstoff in Gegenwart eines Ruthenium enthaltenden Katalysators,

dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Katalysators, der auf einem Träger aus Aluminiumoxid niedergeschlagenes Ruthenium enthält, bei Wasserstoffüberdruck und erhöhter Temperatur durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,1 bis 20 Gew.-% Ruthenium enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung im Temperaturbereich von 40 bis 200 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei einem Überdruck von mindestens 5 bar durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylphenol für die Hydrierung mit einem Lösungsmittel verdünnt wird.

909839/0783

2909663

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis  
1,0 Gew.-% eingesetzt wird und zwar berechnet auf  
Ruthenium und bezogen auf das Gewicht des zu hydrieren-  
den Alkylphenols.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Aluminiumoxidträger des eingesetzten Katalysators  
eine spezifische Oberfläche im Bereich von 100 bis  
300 m<sup>2</sup>/g und eine Korngrößenverteilung mit einer maximalen  
Korngröße von < 0,15 mm aufweist.
8. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1  
bis 7 zur Hydrierung von 4-tert-Butylphenol, 3-Methyl-  
phenol, 4-Methylphenol, 2-Ethylphenol und 2-tert-  
Butylphenol zu cis-4-tert-Butylcyclohexanol, cis-3-  
Methylcyclohexanol, cis-4-Methylcyclohexanol, cis-2-  
Ethylcyclohexanol bzw. cis-2-tert-Butylcyclohexanol.

909839/0783

### B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cis-Alkylcyclohexanolen der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 genannten Art.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Alkylcyclohexanols durch katalytische Hydrierung des entsprechenden Alkylphenols mit Wasserstoff, wobei bei dieser Hydrierung die Ausbeute an cis-Isomer gegenüber der Ausbeute an trans-Isomer zumindest signifikant erhöht ist.

Alkylcyclohexanole sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung verschiedener Duftstoffe, Arzneimittel und anderer organischer Feinchemikalien. Alkylcyclohexanole können in Form von zwei Stereoisomeren auftreten, nämlich einem cis-Isomer und einem trans-Isomer. Dabei ist das cis-Isomer sowohl selbst als Duftstoff aber auch als Zwischenprodukt zur Herstellung anderer Duftstoffe die wichtigere Verbindung. Bei der produktionstechnischen Synthese von Alkylcyclohexanolen wird daher angestrebt, Produkte zu erhalten, die zumindest große Anteile des cis-Isomers enthalten.

Alkylcyclohexanole sind bequem durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkylphenole mit Wasserstoff zugänglich. Auch sind bereits verschiedene Maßnahmen bekannt, die Stereoselektivität dieses Verfahrens zugunsten des cis-Isomers zu beeinflussen. Unter diesen Maßnahmen hat sich vor allem das Arbeiten mit einem Rhodiumkatalysator einge-

909839/0783

2909663

führt. Als Katalysatormaterial werden dabei beispielsweise metallisches Rhodium, Rhodium-Platin- und Rhodium-Ruthenium-Legierungen verwendet, die auf Katalysatorträgern niedergeschlagen sind. Als Katalysatorträger wird besonders Kohlenstoff eingesetzt (JP-AS 42-13 938 und US-PS 2 927 127).

Nachteilig bei der Hydrierung in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators ist neben dem hohen Preis für den Katalysator die bei allem nur geringe Stereoselektivität im Hinblick auf das cis-Isomer. Insbesondere beim Arbeiten mit höheren Hydrierungstemperaturen zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt die Selektivität ab. Außerdem nimmt ebenfalls wiederum vor allem beim Arbeiten bei höheren Reaktionstemperaturen die Aktivität des Katalysators rasch ab, so daß er nur für wenige Hydrierungsansätze wiederverwendet werden kann.

Schließlich enthält das bei der rhodiumkatalysierten Hydrierung von Alkylphenolen erhaltene Reaktionsprodukt stets größere Mengen Alkylbenzole, die bei der Hydrierung als Zersetzungsprodukte anfallen. Daneben werden weitere nicht identifizierbare Hydrierungsnebenprodukte, speziell Zersetzungsprodukte, erhalten. Dies führt zu relativ geringen Gesamtausbeuten an Zielprodukt, nämlich den Alkylcyclohexanolen, bezogen auf die eingesetzten Alkylphenole. Zusätzlich können Probleme bei der Aufarbeitung und Reinigung des Hydrierungsreaktionsproduktes auftreten, und zwar vor allem dann, wenn die hergestellten Alkylcyclohexanole als Duftstoffe oder zur Herstellung von Duftstoffen verwendet werden sollen. Bei allen laboratoriums-mäßigen Erfolgen, die durch den Einsatz eines Rhodiumkatalysators bei der Hydrierung der Alkylphenole erzielt werden konnten, ist dieses Verfahren für den produktions-technischen Rahmen jedoch durchaus kein uneingeschränkt gang-

909839/0783

barer Weg.

Ein weiteres Verfahren zur Verbesserung des cis/trans-Verhältnisses unter den im Reaktionsprodukt bei der Hydrierung mit Rutheniumkatalysatoren anfallenden isomeren Alkylcyclohexanole ist aus Technical Bulletin of Maruzen Petroleum Co. (1971), Seiten 77-87 bekannt. Als Rutheniumkatalysator werden bei diesem Verfahren Rutheniumoxid oder ein anderer Rutheniumkatalysator auf einem Kohlenstoffträger verwendet. Durch die Verwendung des Rutheniumkatalysators bei der Hydrierung wird zwar die cis/trans-Selektivität im angestrebten Sinne gegenüber der Verwendung von Rhodiumkatalysatoren weiter zugunsten des cis-Isomers verbessert, jedoch ist die Lebensdauer bzw. die Wiederverwendbarkeit der Rutheniumkatalysatoren noch ungünstiger als bei den Rhodiumkatalysatoren. Der Rutheniumkatalysator muß häufig ergänzt und ausgewechselt werden. Auch wird der Anteil der als unerwünschtes Nebenprodukt entstehenden Alkylbenzole durch die Verwendung des Rutheniumkatalysators statt des Rhodiumkatalysators nicht vermindert. Insbesondere im Hinblick auf die Duftstoffindustrie ist eine maximal mögliche Unterdrückung der Alkylbenzolbildung bei der Hydrierung anzustreben.

Angesichts dieses Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zur katalytischen Hydrierung von Alkylphenolen zu Alkylcyclohexanolen mit hohem cis-Isomeranteil zu schaffen, bei dem eine verbesserte Stereoselektivität zugunsten des cis-Isomers bei langer Standzeit des Katalysators und unterdrückter Alkylbenzolbildung erzielt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren der eingangs genannten Art geschaffen, das erfindungsgemäß die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 genannten Merk-

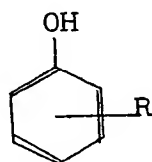
909839/0783

male aufweist.

Zusammengefaßt schafft die Erfindung also ein verbessertes Verfahren zur stereoselektiven Hydrierung von Alkylphenolen zu den entsprechenden cis-Alkylcyclohexanolen unter Verwendung eines festen Katalysators. Als Katalysator wird ein Rutheniumkatalysator auf einem Aluminiumoxidträger verwendet. Der Katalysator zeichnet sich durch hohe Reaktivität, Selektivität und Standzeit aus. Er ist den Rhodiumkatalysatoren und den bekannten Rutheniumkatalysatoren, nämlich den Rutheniumoxiddkatalysatoren und den auf Kohlenstoffträgern niedergeschlagenen Rutheniumkatalysatoren überraschenderweise deutlich überlegen.

Im Hydrierungsprodukt liegt das als Zielprodukt angestrebte cis-Alkylcyclohexanol in so großem Anteil vor, daß das Hydrierungsreaktionsprodukt als solches unmittelbar für die Weiterverarbeitung, insbesondere auch für die Weiterverarbeitung zur Herstellung von Duftstoffen, dienen kann.

Nach dem Verfahren der Erfindung werden Alkylphenole der allgemeinen Formel



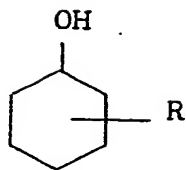
..... (I)

der Hydrierung unterzogen. In der allgemeinen Formel I ist R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Bei dieser Hydrierung wird als Katalysator ein auf einem Aluminiumoxidträger niedergeschlagener Rutheniumkatalysator eingesetzt. Als Hydrierungsprodukt werden cis-Alkylcyclohexanole

909839/0783



der allgemeinen Formel



..... (II)

erhalten, wobei in der Formel II R die gleiche Bedeutung wie vorstehend angegeben hat. Die Hydrierung verläuft mit sehr guter Stereoselektivität, hoher Ausbeute und überraschend verbesserter Lebensdauer des Katalysators.

Als Ausgangsmaterial für die Hydrierung werden Alkylphenole der allgemeinen Formel I verwendet, in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, also Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl mit ihren Isomeren, nämlich n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl und i-Butyl. Die Substituenten können in Ortho-, Meta- oder Parastellung zur Phenolgruppe stehen. Als besonders interessante Beispiele für die als Ausgangssubstanzen verwendeten Alkylphenole seien die folgenden genannt: 3-Methylphenol, 4-Methylphenol, 2-tert-Butylphenol, 4-tert-Butylphenol und 2-Ethylphenol.

Der auf dem Aluminiumoxidträger niedergeschlagene Rutheniumkatalysator kann in an sich bekannter Weise durch trockenes oder nasses Niederschlagen hergestellt werden. Vorzugsweise wird zu diesem Zweck der Aluminiumoxidträger in eine wässrige Ruthenium(III)-chlorid-Lösung getaucht, anschließend getrocknet und dann im Wasserstoffstrom oder Formaldehydstrom reduziert, wobei das Rutheniumchlorid, allgemein das Rutheniumsalz, zum metallischen Ruthenium reduziert wird. Im einzelnen ist die Wahl des als Träger dienenden Aluminiumoxids nicht spezifisch kritisch, solange das ausgewählte Material eine ausreichend große spezifische Oberfläche aufweist, vorzugsweise

909839/0783

eine spezifische Oberfläche im Bereich von 100 bis 300 m<sup>2</sup>/g, und eine Korngrößenverteilung mit einer maximalen Korngröße von < 0,15 mm oder darunter aufweist.

Die Rutheniummenge auf dem aus Aluminiumoxid bestehenden Katalysatorträger liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Bei geringeren Rutheniumanteilen wird keine ausreichende katalytische Aktivität erzielt. Bei Rutheniumanteilen von über 20 Gew.-% tritt trotz erhöhter Rutheniumkonzentration und damit verbundener höherer Kosten eine Verminderung der Aktivität des Katalysators ein.

Die Menge des für die Hydrierung einzusetzenden Katalysators hängt von dem Anteil an Ruthenium im Katalysator ab. Sie ist außerdem eine Funktion der benötigten Reaktionsgeschwindigkeit und des als Ausgangsmaterial dienenden Alkylphenols. Typischerweise wird der Katalysator im Bereich von 0,01 bis 1,0 Gew.-% Ruthenium bezogen auf das Gewicht des zu hydrierenden Alkylphenols verwendet.

Die Hydrierung der Erfindung wird im geschlossenen Gefäß, vorzugsweise in einem Autoklaven, durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wird mit dem zu hydrierenden Alkylphenol, das als Ausgangsmaterial dient, und dem Katalysator beschickt. Nach dem Verschließen des Reaktors wird die im Reaktor verbliebene Luft durch Spülen mit Inertgas entfernt. Nach dem Spülen wird Wasserstoff mit dem jeweils gewünschten Druck eingedrückt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf die vorgegebene Reaktionstemperatur erwärmt. Im Verlaufe der unter Rühren durchgeführten Erwärmung beginnt dann die Hydrierungsreaktion, wobei der Wasserstoffdruck im Reaktor durch periodisches Nachdrücken von Wasserstoff zum Ausgleich des aufgenommenen Wasserstoffs aufrechterhalten wird.

909839/0783

Die Hydrierung wird bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 200 °C, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 180 °C durchgeführt. Bei Reaktionstemperaturen über 200 °C nimmt die Stereoselektivität hinsichtlich der Bildung des cis-Isomers ab, selbst wenn durch die Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert wird. Der Wasserstoffdruck im Reaktor wird prinzipiell so hoch wie möglich gehalten, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Vorzugsweise wird ein Wasserstoffüberdruck von mindestens 5 bar, vorzugsweise insbesondere >10 bar, eingestellt.

Die Reaktionsdauer bis zum Abschluß der Hydrierung ist eine Funktion der Reaktionstemperatur, des im Reaktor aufrechterhaltenen Wasserstoffdrucks, der Aktivität des Katalysators und der Art des zu hydrierenden Alkylphenols neben anderen Einflußfaktoren. Als üblicher Indikator für die Beendigung der Hydrierung kann eine Beendigung der Wasserstoffaufnahme durch das Reaktionsgemisch angesehen werden. In diesem Sinne kann der Abschluß der Hydrierung nach weniger als 4 h herbeigeführt werden. Nach einer Weiterbildung der Erfindung wird das zu hydrierende Alkylphenol vorzugsweise mit einem gegenüber der Hydrierung inerten Lösungsmittel verdünnt. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise aliphatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet. Insbesondere wird vorzugsweise ein Gemisch aus einem Alkohol und Wasser als Verdünnungsmittel und inertes Lösungsmittel verwendet, wobei beim Einsatz eines solchen Lösungsmittelgemisches höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden können.

Nach Abschluß der Hydrierung und Abkühlen des Reaktors auf Raumtemperatur wird das erhaltene Reaktionsgemisch aus dem Reaktor ausgetragen und der Katalysator durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der flüssigen Phase getrennt. Der so abgetrennte Katalysator kann anschließend ohne jede weitere Reaktivierung für neue Hydrierungsansätze verwendet werden. Solcherart wiederverwendete Katalysatoren können

909839/0783

für mindestens 30 Ansätze verwendet werden, bei denen sie eine 75 %-ige Selektivität zugunsten des cis-Isomers ungeschwächt erzielen können.

Das vom festen Katalysator abgetrennte flüssige Reaktionsgemisch ist durch einen hohen Gehalt an cis-Alkylcyclohexanol gekennzeichnet. Die Konzentration des Zielproduktes, nämlich des cis-Alkylcyclohexanols ist dabei in diesem Reaktionsgemisch ausreichend hoch, um das Reaktionsgemisch unmittelbar und ohne jede weitere Aufbereitung zur Weiterverarbeitung einzusetzen, und zwar selbst zur Weiterverarbeitung zu Duftstoffen. So kann beispielsweise nach dem Verfahren der Erfindung in einer Konzentration von ca. 75 Gew.-% im Reaktionsprodukt erhaltenes 4-tert-Butylcyclohexanol direkt unter Einsatz des erhaltenen Reaktionsgemisches mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig zum 4-tert-Butylcyclohexylacetat umgesetzt werden, das einen ausgeprägten Lilienduft besitzt und als Duftstoff Verwendung findet.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein 200 ml-Autoklav aus Edelstahl mit einem elektromagnetischen Rührwerk wird mit 45 g 4-tert-Butylphenol, 36 ml Ethylalkohol, 9 ml Wasser und 0,45 g eines Rutheniumkatalysators auf einem Aluminiumoxidträger beschickt. Die Rutheniumkonzentration im Katalysator beträgt 5 Gew.-%. Nach dem Verschließen des Autoklaven wird mit Stickstoff gespült und unter allmählicher Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 100 °C Wasserstoff eingedrückt, bis der Überdruck im Autoklaven 40 bar beträgt. Druck und Temperatur werden ungefähr 4 h auf diesen Wert gehalten. Dabei wird mit einer Drehzahl von 1 000 min<sup>-1</sup> gerührt.

909839/0783

Nach dem nach ungefähr 4 h keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und ausgetragen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren der Lösungsmittel werden 46 g Reaktionsprodukt erhalten. Durch gaschromatographische Analyse wird folgende Zusammensetzung des Reaktionsprodukts ermittelt: 74,8 Gew.-% cis-4-tert-Butylcyclohexanol, 24,9 Gew.-% trans-4-tert-Butylcyclohexanol und nur ungefähr 0,3 Gew.-% tert-Butylbenzol als Nebenprodukt.

Das auf diese Weise erhaltene 4-tert-Butylcyclohexanolgemisch wird mit Essigsäureanhydrid zu 4-tert-Butylcyclohexylacetat umgesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Acetat weist einen reinen und ungestörten lilienartigen Duft auf und ist direkt als Duftstoff verwendbar.

#### Beispiel 2

Der auch im Beispiel 1 verwendete Autoklav wird mit jeweils 45 g des in der Tabelle 1 genannten Alkylphenols, 45 ml n-Hexan und 2,25 g auf einem Träger aus Aluminiumoxid niedergeschlagenen Rutheniumkatalysator beschickt. Bezogen auf das Gewicht des Katalysators enthält der Katalysator 10 Gew.-% Ruthenium. Die Hydrierung wird in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einem Wasserstoffdruck von 60 bar durchgeführt. Die Hydrierung ist jeweils nach 3 h abgeschlossen. Die für die einzelnen Ansätze erhaltenen gaschromatographischen Analyseergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1 zusammengestellt.

909839/0783

909839/0783

Tabelle 1

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (Gew.-%)

<u>Alkylphenol</u>	<u>cis-Alkylcyclohexanol</u>	<u>trans-Alkylcyclohexanol</u>	<u>Alkylbenzol</u>
3-Methylphenol	71,3	28,6	0,1
4-Methylphenol	67,2	31,8	1,0
2-Ethylphenol	74,2	25,0	0,8
2-tert-Butylphenol	92,5	7,2	0,3

2909663

13.  
13

Beispiel 3

Ein 200 l-Autoklav aus Edelstahl wird mit 45 kg 4-tert-Butylphenol und 0,45 kg eines Rutheniumkatalysators auf einem Träger aus Aluminiumoxid beschickt, wobei die Rutheniumkonzentration im Katalysator 10 Gew.-% beträgt. Die Hydrierung wird im Verlauf von 4 h bei 105 °C und einem konstant aufrechterhaltenen Wasserstoffdruck von 80 bar durchgeführt. Nach Abschluß der Reaktion wird das Reaktionsgemisch ausgetragen und der Katalysator durch Filtrieren von dem noch warmen Reaktionsgemisch abgetrennt. Dabei werden 46,0 kg Reaktionsprodukt erhalten. Für dieses Reaktionsprodukt wird gaschromatographisch folgende Zusammensetzung ermittelt: 74,1 Gew.-% cis-4-tert-Butylcyclohexanol, 25,7 Gew.-% trans-4-tert-Butylcyclohexanol und 0,2 Gew.-% tert-Butylbenzol.

Das so erhaltene 4-tert-Butylcyclohexanol wird mit Essigsäureanhydrid zu 4-tert-Butylcyclohexylacetat umgesetzt. Das erhaltene Acetat weist einen reinen lilienartigen Duft auf, der durch keinen Nebengeruch gestört ist. Das so erhaltene Acetat kann direkt als Duftstoff verwendet werden.

Der vom Hydrierungsreaktionsprodukt abgetrennte Rutheniumkatalysator wird ohne jede weitere Bearbeitung wieder für die nächsten Hydrierung eingesetzt. Die Hydrierung wird unter den gleichen Bedingungen wie im ersten Ansatz durchgeführt. Dabei werden auch bei der zweiten Hydrierung hinsichtlich der Reaktivität und Selektivität des Katalysators gleiche Ergebnisse wie beim ersten Ansatz erhalten. In der gleichen Weise werden über 30 Hydrierungsansätze gefahren, ohne daß dabei eine signifikante Abnahme der katalytischen Aktivität oder der Stereospezifität des Katalysators beobachtet werden.

909839/0783

### Vergleichsbeispiel 1

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird mit der Abänderung wiederholt, daß statt der 0,45 g des auf dem Aluminiumoxidträger niedergeschlagenen Rutheniumkatalysators 2,25 g eines auf einem Kohlenstoffträger niedergeschlagenen Rutheniumkatalysators eingesetzt werden, wobei dieser Katalysator eine Konzentration von 5 Gew.-% Ruthenium enthält. Dabei werden 44,8 g Reaktionsprodukt erhalten. Die gaschromatographische Analyse liefert für das Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung: 53,9 Gew.-% cis-4-tert-Butylcyclohexanol, 44,2 Gew.-% trans-4-tert-Butylcyclohexanol und 1,9 Gew.-% tert-Butylbenzol.

Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Essigsäureanhydrid zum 4-tert-Butylcyclohexylacetat umgesetzt. Das dabei erhaltene Acetat weist einen unverkennbaren zedernholzartigen Nebengeruch auf und ist als solches nicht ohne weiteres als Duftstoff zu verwenden.

### Vergleichsbeispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird mit der Abänderung wiederholt, daß statt des auf dem Aluminiumoxidträger niedergeschlagenen Rutheniumkatalysators 0,45 g eines auf einem Kohlenstoffträger niedergeschlagenen Rhodiumkatalysators mit einer Rhodiumkonzentration von 5 Gew.-% eingesetzt wird. Dabei muß die Reaktionstemperatur von 100 °C auf 50 °C herabgesetzt werden. Die gaschromatographische Analyse des so erhaltenen Reaktionsproduktes liefert folgendes Ergebnis: 58,7 Gew.-% cis-4-tert-Butylcyclohexanol, 40,8 Gew.-% trans-4-tert-Butylcyclohexanol und 0,5 Gew.-% tert-Butylbenzol.

909839/0783



Der vom Hydrierungsreaktionsgemisch abgetrennte Katalysator wird auch für nachfolgende Hydrierungen verwendet. Die Ergebnisse dieser nachfolgenden Hydrierungen zeigen, daß die katalytische Aktivität des wiederverwendeten Katalysators rasch abnimmt, und zwar bereits nach 5 Hydrierungen auf einen Wert, der den Katalysator für weitere Hydrierungen unbrauchbar werden läßt.

### Vergleichsbeispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird mit der Abänderung wiederholt, daß statt des Rutheniumkatalysators auf dem Aluminiumoxidträger 0,45 g eines Rhodiumkatalysators auf dem gleichen Aluminiumoxidträger bei einer Rhodiumkonzentration im Katalysator von 5 Gew.-% eingesetzt werden. Statt der 100 °C Reaktionstemperatur im Beispiel 1 wird die Hydrierung bei 80 °C durchgeführt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsproduktes liefert folgende Zusammensetzung: 56,4 Gew.-% cis-4-tert-Butylcyclohexanol, 42,1 Gew.-% trans-4-tert-Butylcyclohexanol und 1,5 Gew.-% tert-Butylbenzol.

Der nach dem Abtrennen vom Hydrierungsreaktionsprodukt wiederverwendete Rhodium/Aluminiumoxid-Katalysator zeigt bereits bei seiner ersten Wiederverwendung, also beim zweiten Hydrierungsansatz, eine spürbare Verminderung der katalytischen Aktivität und der cis/trans-Selektivität.

909839/0783

**THIS PAGE IS BLANK**